

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001 年 3 月 1 日 (01.03.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/14448 A1

- (51) 国際特許分類: C08G 63/82 桑田光啓 (KUWATA, Mitsuyoshi) [JP/JP]; 〒520-0292 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社 総合研究所内 Shiga (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/05728
- (22) 国際出願日: 2000 年 8 月 24 日 (24.08.2000)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願平11/237485 1999 年 8 月 24 日 (24.08.1999) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東洋紡績株式会社 (TOYO BOSEKI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒530-8230 大阪府大阪市北区堂島浜二丁目2番8号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中嶋孝宏 (NAKAJIMA, Takahiro) [JP/JP]. 塚本健一 (TSUKAMOTO, Ken-ichi) [JP/JP]. 形舞祥一 (GYOBU, Shoichi) [JP/JP].
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書

[続葉有]

(54) Title: POLYMERIZATION CATALYSTS FOR POLYESTERS, POLYESTERS PRODUCED WITH THE SAME AND PROCESS FOR PRODUCTION OF POLYESTERS

(54) 発明の名称: ポリエステル重合触媒およびこれを用いて製造されたポリエステルならびにポリエステルの製造方法

(57) Abstract: The present invention provides novel polymerization catalysts for polyester production not containing any antimony compound, polyesters produced by using the same, and a process for the production of polyesters. Use of a novel catalyst comprising an aluminum compound and a phosphorus compound in the production of polyesters as polycondensation catalyst gives polyesters applicable to fibers for clothing and industrial materials, various moldings including various films, sheets, bottles and engineering plastics, coating materials, adhesives, and so on.

(57) 要約:

アンチモン化合物を用いない新規のポリエステル重合触媒、およびこれを用いて製造されたポリエステルならびにポリエステルの製造方法を提供する。ポリエステルを製造するに際し、重縮合触媒として、アルミニウム化合物とリン化合物とからなる新規の触媒を使用する。本発明のポリエステルは、衣料用繊維、産業資材用繊維、各種フィルム、シート、ボトルやエンジニアリングプラスチックなどの各種成形物、および塗料や接着剤などへの応用が可能である。

WO 01/14448 A1

T S3/9/ALL

3/9/1

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2003 THOMSON DERWENT. All rts. reserv.

013823699

WPI Acc No: 2001-307911/200132

XRAM Acc No: C01-095039

Novel polymerization catalyst for producing polyesters comprises aluminum compounds and phosphorous compounds and contains no antimony compound

Patent Assignee: TOYO BOSEKI KK (TOYM); TOYOBO KK (TOYM)

Inventor: GYOBU S; KUWATA M; NAKAJIMA T; TSUKAMOTO K

Number of Countries: 095 Number of Patents: 006

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
WO 200114448	A1	20010301	WO 2000JP5728	A	20000824	200132 B
JP 2001131276	A	20010515	JP 2000254382	A	20000824	200133
AU 200067298	A	20010319	AU 200067298	A	20000824	200136
EP 1227117	A1	20020731	EP 2000955009	A	20000824	200257
			WO 2000JP5728	A	20000824	
KR 2002030794	A	20020425	KR 2002702253	A	20020221	200269
CN 1373780	A	20021009	CN 2000812597	A	20000824	200309

Priority Applications (No Type Date): JP 99237485 A 19990824

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

WO 200114448 A1 J 23 C08G-063/82

Designated States (National): AE AG AL AM AT AU AZ BA BB BG BR BY BZ
CA CH CN CR CU CZ DE DK DM DZ EE ES FI GB GD GE GH GM HR HU ID IL IN
IS KE KG KP KR KZ LC LK LR LS LT LU LV MA MD MG MK MN MW MX MZ NO NZ
PL PT RO RU SD SE SG SI SK SL TJ TM TR TT TZ UA UG US UZ VN YU ZA ZW
Designated States (Regional): AT BE CH CY DE DK EA ES FI FR GB GH GM
GR IE IT KE LS LU MC MW MZ NL OA PT SD SE SL SZ TZ UG ZW

JP 2001131276 A 9 C08G-063/87

AU 200067298 A C08G-063/82 Based on patent WO 200114448

EP 1227117 A1 E C08G-063/82 Based on patent WO 200114448

Designated States (Regional): AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE
IT LI LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI

KR 2002030794 A C08G-063/82

CN 1373780 A C08G-063/82

Abstract (Basic):WO 200114448A1

NOVELTY - A novel polymerization catalyst for producing polyesters comprises aluminum compounds and phosphorous compounds and contains no antimony compound.

USE - The polyesters obtained by this method are for use for fibers for clothing, industrial materials, various moldings such as various films, sheets, bottles and engineering plastics, coating materials, adhesives, etc.

ADVANTAGE - The catalyst does not contain any antimony compounds and has a high catalytic activity.

pp; 23 DwgNo 0/0

Technology Focus:

TECHNOLOGY FOCUS - POLYMERS - Preferred compound : The phosphorus compound is at least one compound selected from phosphonates,



2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

明細書

ポリエステル重合触媒およびこれを用いて製造されたポリエステルならびにポリエステルの製造方法

技術分野

本発明はポリエステル重合触媒およびこれを用いて製造されたポリエステルならびにポリエステルの製造方法に関するものであり、さらに詳しくは、アンチモン化合物を用いない新規のポリエステル重合触媒、およびこれを用いて製造されたポリエステルならびにポリエステルの製造方法に関するものである。

背景技術

ポリエステル、特にポリエチレンテレフタレート（以下、PET と略す）は、機械的特性および化学的特性に優れており、多用途への応用、例えば、衣料用や産業資材用の繊維、包装用や磁気テープ用などの各種フィルムやシート、ボトルやエンジニアリングプラスチックなどの成形物への応用がなされている。

PET は、工業的にはテレフタル酸もしくはテレフタル酸ジメチルとエチレングリコールとのエステル化もしくはエステル交換によってビス（2-ヒドロキシエチル）テレフタレートを製造し、これを高温、真空下で触媒を用いて重縮合することで得られる。重縮合時に用いられる触媒としては、三酸化アンチモンが広く用いられている。三酸化アンチモンは、安価で、かつ優れた触媒活性をもつ触媒であるが、重縮合時に金属アンチモンが析出するため、PET に黒ずみや異物が発生するという問題点を有している。また、最近環境面からアンチモンの安全性に対する問題が指摘されている。このような経緯で、アンチモンを含まないか極少量のみ含むポリエステルが望まれている。

重縮合触媒として、三酸化アンチモンを用いて、かつ PET の黒ずみや異物の発生を抑制する試みが行われている。例えば、特許第 2666502 号においては、重縮合触媒として三酸化アンチモンとビスマスおよびセレンの化合物を用いることで、

PET 中の黒色異物の生成を抑制している。また、特開平 9-291141 号においては、重縮合触媒としてナトリウムおよび鉄の酸化物を含有する三酸化アンチモンを用いると、金属アンチモンの析出が抑制されることを述べている。ところが、これらの重縮合触媒では、結局アンチモンを含まないポリエステルという目的は達成できない。

三酸化アンチモンの代わりとなる重縮合触媒の検討も行われている。特に、テトラアルコキシチタネートに代表されるチタン化合物がすでに提案されているが、これを用いて製造された PET は著しく着色すること、ならびに熱分解を容易に起こすという問題がある。

このような、テトラアルコキシチタネートを重縮合触媒として用いたときの問題点を克服する試みとして、例えば、特開昭 55-116722 号では、テトラアルコキシチタネートをコバルト塩およびカルシウム塩と同時に用いる方法が提案されている。また、特開平 8-73581 号によると、重縮合触媒としてテトラアルコキシチタネートをコバルト化合物と同時に用い、かつ蛍光増白剤を用いる方法が提案されている。ところが、これらの提案では、テトラアルコキシチタネートを重縮合触媒として用いたときの PET の着色は低減されるものの、一方 PET の熱分解を効果的に抑制することは達成されていない。

三酸化アンチモンの代わりとなる重縮合触媒でかつ、テトラアルコキシチタネートを用いたときのような問題点を克服する重縮合触媒としては、ゲルマニウム化合物が実用化されているが、この触媒は非常に高価であるという問題点や、重合中に反応系から外へ留出しやすいため反応系の触媒濃度が変化し重合の制御が困難になるという問題点を有している。

アルミニウム化合物は一般に触媒活性に劣ることが知られている。アルミニウム化合物の中でも、アルミニウムのキレート化合物は他のアルミニウム化合物に比べて重縮合触媒として高い触媒活性を有することが報告されているが、上述のアンチモン化合物やチタン化合物と比べると十分な触媒活性を有しているとは言えなかった。

本発明は、アンチモン化合物以外の新規の重縮合触媒、およびこれを用いて製

造されたポリエステルならびにポリエステルの製造方法を提供するものである。

発明の開示

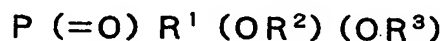
本発明の筆者らは、上記課題の解決を目指して鋭意検討を重ねた結果、アルミニウム化合物はもともと触媒活性に劣るが、これにリン化合物を共存させることによって、驚くべきことに重縮合触媒として十分な活性をもつようになることを見いだし本発明に到達した。本発明の重縮合触媒を用いると、アンチモン化合物を用いない品質に優れたポリエステルを得ることができる。

すなわち、本発明は上記課題の解決法として、アルミニウム化合物とリン化合物とからなるポリエステル重合触媒およびこれを用いて製造されたポリエステルならびにポリエステルの製造方法を提供する。

本発明は、アンチモン化合物以外の新規の重縮合触媒、およびこれを用いて製造されたポリエステルならびにポリエステルの製造方法を提供するものである。本発明の重縮合触媒は、アルミニウム化合物とリン化合物とからなるポリエステル重合触媒であり、以下の通りである。

- ① アルミニウム化合物とリン化合物とからなるポリエステル重合触媒。
- ② リン化合物が、ホスホン酸系化合物、ホスフィン酸系化合物、ホスフィンオキサイド系化合物、亜ホスホン酸系化合物、亜ホスフィン酸系化合物、ホスフィン系化合物からなる群より選ばれる一種または二種以上の化合物である①記載のポリエステル重合触媒。
- ③ リン化合物が、一種または二種以上のホスホン酸系化合物である①記載のポリエステル重合触媒。
- ④ リン化合物が、芳香環構造を有する化合物であることを特徴とする①～③のいずれかに記載のポリエステル重合触媒。
- ⑤ リン化合物が、下記(式1)～(式3)で表される化合物からなる群より選ばれる一種または二種以上である①記載のポリエステル重合触媒。

(式1)



(式2)



(式3)



(上記(式1)～(式3)中、 R^1 、 R^4 、 R^5 、 R^6 はそれぞれ独立に水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基またはアルコキシ基またはアミノ基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 R^2 、 R^3 はそれぞれ独立に水素、炭素数1～10の炭化水素基を表す。ただし、炭化水素基は脂環構造や芳香環構造を含んでいてもよい。)

⑥ R^1 、 R^4 、 R^5 、 R^6 が芳香環構造を有する基である⑤記載のポリエステル重合触媒。

⑦アルカリ金属またはそれらの化合物あるいはアルカリ土類金属またはそれらの化合物からなる群より選ばれる一種もしくは二種以上の金属及び／または金属化合物を共存することを特徴とする①～⑥のいずれかに記載のポリエステル重合触媒。

⑧①～⑦のいずれかに記載の触媒を用いて製造されたポリエステル。

⑨ポリエステルの製造する際に、①～⑦のいずれかに記載の触媒を用いることを特徴とするポリエステルの製造方法。

発明を実施するための最良の形態

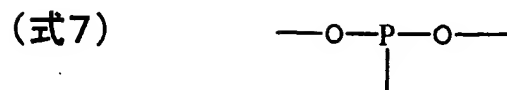
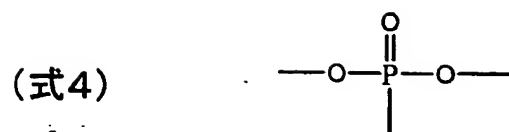
本発明の重縮合触媒を構成するアルミニウム化合物としては特に限定はされないが、例えば、ギ酸アルミニウム、酢酸アルミニウム、プロピオン酸アルミニウム、蔞酸アルミニウム、アクリル酸アルミニウム、ラウリン酸アルミニウム、ステアリン酸アルミニウム、安息香酸アルミニウム、トリクロロ酢酸アルミニウム、乳酸アルミニウム、クエン酸アルミニウム、サリチル酸アルミニウムなどのカルボン酸塩、塩化アルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化塩化アルミニウム、炭酸アルミニウム、リン酸アルミニウム、ホスホン酸アルミニウムなどの無機酸塩、アルミニウムメトキサイド、アルミニウムエトキサイド、アルミニウム n -ブ

ロポキサイド、アルミニウム *iso*-プロポキサイド、アルミニウム *n*-ブトキサイド、アルミニウム *tert*-ブトキサイドなどアルミニウムアルコキサイド、アルミニウムアセチルアセトネート、アルミニウムアセチルアセテート、アルミニウムエチルアセトアセテート、アルミニウムエチルアセトアセテートジ *iso*-プロポキサイドなどのアルミニウムキレート化合物、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物およびこれらの部分加水分解物、酸化アルミニウム、金属アルミニウムなどが挙げられる。これらのうちカルボン酸塩、無機酸塩およびキレート化合物が好ましく、これらの中でもさらに酢酸アルミニウム、塩化アルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化塩化アルミニウムおよびアルミニウムアセチルアセトネートがとくに好ましい。

本発明のアルミニウム化合物の使用量としては、得られるポリエステルのジカルボン酸や多価カルボン酸などのカルボン酸成分の全構成ユニットのモル数に対して $5 \times 10^{-7} \sim 0.01$ モルが好ましく、更に好ましくは $1 \times 10^{-6} \sim 0.005$ モルである。

本発明の重縮合触媒を構成するリン化合物としては特に限定はされないが、ホスホン酸系化合物、ホスフィン酸系化合物、ホスフィンオキサイド系化合物、亜ホスホン酸系化合物、亜ホスフィン酸系化合物、ホスフィン系化合物からなる群より選ばれる一種または二種以上の化合物を用いると触媒活性の向上効果が大きく好ましい。これらの中でも、一種または二種以上のホスホン酸系化合物を用いると触媒活性の向上効果がとくに大きく好ましい。

本発明で言うホスホン酸系化合物、ホスフィン酸系化合物、ホスフィンオキサイド系化合物、亜ホスホン酸系化合物、亜ホスフィン酸系化合物、ホスフィン系化合物とは、それぞれ下記式（式4）～（式9）で表される構造を有する化合物のことを言う。



本発明のホスホン酸系化合物としては、例えば、メチルホスホン酸ジメチル、メチルホスホン酸ジフェニル、フェニルホスホン酸ジメチル、フェニルホスホン酸ジエチル、フェニルホスホン酸ジフェニル、ベンジルホスホン酸ジメチル、ベンジルホスホン酸ジエチルなどが挙げられる。

本発明のホスフィン酸系化合物としては、例えば、ジフェニルホスフィン酸、ジフェニルホスフィン酸メチル、ジフェニルホスフィン酸フェニル、フェニルホスフィン酸、フェニルホスフィン酸メチル、フェニルホスフィン酸フェニルなどが挙げられる。

本発明のホスフィンオキサイド系化合物としては、例えば、ジフェニルホスフィンオキサイド、メチルジフェニルホスフィンオキサイド、トリフェニルホスフィンオキサイドなどが挙げられる。

上記したリン化合物の中でも、芳香環構造を有する化合物を用いると触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

また、本発明の重縮合触媒を構成するリン化合物としては、下記一般式(式1)～(式3)で表される化合物を用いると特に触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

(式1)



(式2)



(式3)



(上記(式1)～(式3)中、 R^1 、 R^4 、 R^5 、 R^6 はそれぞれ独立に水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基またはアルコキシル基またはアミノ基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 R^2 、 R^3 はそれぞれ独立に水素、炭素数1～10の炭化水素基を表す。ただし、炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。)

本発明の重縮合触媒を構成するリン化合物としては、上記(式1)～(式3)中、 R^1 、 R^4 、 R^5 、 R^6 が芳香環構造を有する基である化合物がとくに好ましい。

本発明の重縮合触媒を構成するリン化合物としては、例えば、メチルホスホン酸ジメチル、メチルホスホン酸ジフェニル、フェニルホスホン酸ジメチル、フェニルホスホン酸ジエチル、フェニルホスホン酸ジフェニル、ベンジルホスホン酸ジメチル、ベンジルホスホン酸ジエチル、ジフェニルホスフィン酸、ジフェニルホスフィン酸メチル、ジフェニルホスフィン酸フェニル、フェニルホスフィン酸、フェニルホスフィン酸メチル、フェニルホスフィン酸フェニル、ジフェニルホスフィンオキサイド、メチルジフェニルホスフィンオキサイド、トリフェニルホスフィンオキサイドなどが挙げられる。これらのうちで、フェニルホスホン酸ジメチル、ベンジルホスホン酸ジエチルがとくに好ましい。

例えば、PET を製造する場合は、テレフタル酸とエチレングリコールとのエステル化後、重縮合する方法、もしくは、テレフタル酸ジメチルなどのテレフタル酸のアルキルエステルとエチレングリコールとのエステル交換反応を行った後、重縮合する方法のいずれの方法でも行うことができる。また、重合の装置は、回分式であっても、連続式であってもよい。

本発明の触媒は、重縮合反応のみならずエステル化反応およびエステル交換反応にも触媒活性を有する。テレフタル酸ジメチルなどのジカルボン酸のアルキルエステルとエチレングリコールなどのグリコールとのエステル交換反応は、通常亜鉛などのエステル交換触媒の存在下で行われるが、これらの触媒の代わりかもしくはこれらの触媒と共存して本発明の触媒を用いることもできる。また、本発明の触媒は、熔融重合のみならず固相重合や溶液重合においても触媒活性を有する。

本発明の重縮合触媒の添加時期は、重縮合反応の開始前が望ましいが、エステル化反応もしくはエステル交換反応の開始前および反応途中の任意の段階で反応系に添加することもできる。

本発明の重縮合触媒の添加方法は、粉末状もしくはニート状であってもよいし、エチレングリコールなどの溶媒のスラリー状もしくは溶液であってもよく、特に限定されない。また、アルミニウム化合物とリン化合物とを予め混合したものを添加してもよいし、これらを別々に添加してもよい。また、これらの化合物とアルカリ金属またはそれらの化合物あるいはアルカリ土類金属またはそれらの化合物とを予め混合したものを添加してもよいし、これらを別々に添加してもよい。

本発明の重合触媒を用いてポリエステルを重合する際には、アンチモン化合物やゲルマニウム化合物を併用してもよい。ただし、アンチモン化合物としては重合して得られるポリエステルに対してアンチモン原子として 50ppm 以下の量で添加することが好ましい。より好ましくは 30ppm 以下の量で添加することである。アンチモンの添加量を 50ppm 以上にすると、金属アンチモンの析出が起こり、ポリエステルに黒ずみや異物が発生するため好ましくない。ゲルマニウム化合物としては重合して得られるポリエステル中にゲルマニウム原子として 20ppm 以下の

量で添加することが好ましい。より好ましくは 10ppm 以下の量で添加することである。ゲルマニウムの添加量を 20ppm 以上にするとコスト的に不利となるため好ましくない。

本発明で用いられるアンチモン化合物としては、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、酢酸アンチモン、アンチモングリコキサイドなどが挙げられ、これらのうち三酸化アンチモンが好ましい。また、ゲルマニウム化合物としては、二酸化ゲルマニウム、四塩化ゲルマニウムなどが挙げられ、これらのうち二酸化ゲルマニウムが好ましい。

また、本発明の重合触媒はチタン化合物、スズ化合物、コバルト化合物などの他の重合触媒をポリエステルの熱安定性および色調を損なわない範囲で共存させることが可能である。

本発明に言うポリエステルとは、ジカルボン酸を含む多価カルボン酸およびこれらのエステル形成性誘導体から選ばれる一種または二種以上とグリコールを含む多価アルコールから選ばれる一種または二種以上とから成るもの、またはヒドロキシカルボン酸およびこれらのエステル形成性誘導体から成るもの、または環状エステルから成るものをいう。

ジカルボン酸としては、蔞酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸、テトラデカンジカルボン酸、ヘキサデカンジカルボン酸、1,3-シクロブタンジカルボン酸、1,3-シクロペンタンジカルボン酸、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、2,5-ノルボルナンジカルボン酸、ダイマー酸などに例示される飽和脂肪族ジカルボン酸またはこれらのエステル形成性誘導体、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸などに例示される不飽和脂肪族ジカルボン酸またはこれらのエステル形成性誘導体、オルソフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、5-(アルカリ金属)スルホイソフタル酸、ジフェニン酸、1,3-ナフタレンジカルボン酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、

4、4'-ビフェニルジカルボン酸、4、4'-ビフェニルスルホンジカルボン酸、4、4'-ビフェニルエーテルジカルボン酸、1,2-ビス(フェノキシ)エタン-p,p'-ジカルボン酸、パモイン酸、アントラセンジカルボン酸などに例示される芳香族ジカルボン酸またはこれらのエステル形成性誘導体が挙げられ、これらのジカルボン酸のうちテレフタル酸およびナフタレンジカルボン酸とくに2,6-ナフタレンジカルボン酸が好ましい。

これらジカルボン酸以外の多価カルボン酸として、エタントリカルボン酸、プロパントリカルボン酸、ブタンテトラカルボン酸、ピロメリット酸、トリメリット酸、トリメシン酸、3、4、3'、4'-ビフェニルテトラカルボン酸、およびこれらのエステル形成性誘導体などが挙げられる。

グリコールとしてはエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-ブチレングリコール、1,3-ブチレングリコール、2,3-ブチレングリコール、1,4-ブチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサンジオール、1,2-シクロヘキサンジオール、1,3-シクロヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサンジオール、1,2-シクロヘキサンジメタノール、1,3-シクロヘキサンジメタノール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、1,4-シクロヘキサンジエタノール、1,10-デカメチレングリコール、1,12-ドデカンジオール、ポリエチレングリコール、ポリトリメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどに例示される脂肪族グリコール、ヒドロキノン、4,4'-ジヒドロキシビスフェノール、1,4-ビス(β -ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1,4-ビス(β -ヒドロキシエトキシフェニル)スルホン、ビス(p-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(p-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(p-ヒドロキシフェニル)メタン、1,2-ビス(p-ヒドロキシフェニル)エタン、ビスフェノールA、ビスフェノールC、2,5-ナフタレンジオール、これらのグリコールにエチレンオキシドが附加したグリコール、などに例示される芳香族グリコールが挙げられ、これらのグリコールのうちエチレングリコールおよび1,4-ブチレングリコールが好まし

い。

これらグリコール以外の多価アルコールとして、トリメチロールメタン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、グリセロール、ヘキサントリオールなどが挙げられる。

ヒドロキシカルボン酸としては、乳酸、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸、ヒドロキシ酢酸、3-ヒドロキシ酪酸、p-ヒドロキシ安息香酸、p-(2-ヒドロキシエトキシ)安息香酸、4-ヒドロキシシクロヘキサンカルボン酸、またはこれらのエステル形成性誘導体などが挙げられる。

環状エステルとしては、 ϵ -カプロラクトン、 β -プロピオラクトン、 β -メチル- β -プロピオラクトン、 δ -バレロラクトン、グリコリド、ラクチドなどが挙げられる。

また、本発明のポリエステルには公知のリン系化合物を共重成分として含むことができる。リン系化合物としては二官能性リン系化合物が好ましく、例えば、フェニルホスホン酸ジメチル、フェニルホスホン酸ジフェニル、(2-カルボキシルエチル)メチルホスフィン酸、(2-カルボキシルエチル)フェニルホスフィン酸、(2-メトキシカルボキシルエチル)フェニルホスフィン酸メチル、(4-メトキシカルボニルフェニル)フェニルホスフィン酸メチル、[2-(β -ヒドロキシエトキシカルボニル)エチル]メチルホスフィン酸のエチレングリコールエステル、(1,2-ジカルボキシルエチル)ジメチルホスフィンオキサイド、9,10-ジヒドロ-10-オキサ-(2,3-カルボキシプロピル)-10-ホスファフェナンスレン-10-オキサイドなどが挙げられる。これらのリン系化合物を共重成分として含むことで、得られるポリエステルの難燃性等を向上させることが可能である。

多価カルボン酸もしくはヒドロキシカルボン酸のエステル形成性誘導体としては、これらのアルキルエステル、酸クロライド、酸無水物などが挙げられる。

本発明で用いられるポリエステルは主たる酸成分がテレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体もしくはナフタレンジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体であり、主たるグリコール成分がアルキレングリコールであるポリエステルが好ましい。主たる酸成分がテレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体も

しくはナフタレンジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体であるポリエステルとは、全酸成分に対してテレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体とナフタレンジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体を合計して 70 モル%以上含有するポリエステルであることが好ましく、より好ましくは 80 モル%以上含有するポリエステルであり、さらに好ましくは 90 モル%以上含有するポリエステルである。主たるグリコール成分がアルキレングリコールであるポリエステルとは、全グリコール成分に対してアルキレングリコールを合計して 70 モル%以上含有するポリエステルであることが好ましく、より好ましくは 80 モル%以上含有するポリエステルであり、さらに好ましくは 90 モル%以上含有するポリエステルである。ここで言うアルキレングリコールは、分子鎖中に置換基や脂環構造を含んでいても良い。

本発明で用いられるナフタレンジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体としては、1,3-ナフタレンジカルボン酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、またはこれらのエステル形成性誘導体が好ましい。

本発明で用いられるアルキレングリコールとしては、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,2-ブチレングリコール、1,3-ブチレングリコール、2,3-ブチレングリコール、1,4-ブチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサンジオール、1,2-シクロヘキサンジオール、1,3-シクロヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサンジオール、1,2-シクロヘキサジメタノール、1,3-シクロヘキサジメタノール、1,4-シクロヘキサジメタノール、1,4-シクロヘキサジエタノール、1,10-デカメチレングリコール、1,12-ドデカンジオール等があげられる。これらは同時に2種以上を使用しても良い。

本発明のポリエステルには、テレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体、ナフタレンジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体以外の酸成分として蔞酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、

アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸、テトラデカンジカルボン酸、ヘキサデカンジカルボン酸、1,3-シクロブタンジカルボン酸、1,3-シクロペンタンジカルボン酸、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、2,5-ノルボルナンジカルボン酸、ダイマー酸などに例示される飽和脂肪族ジカルボン酸またはこれらのエステル形成性誘導体、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸などに例示される不飽和脂肪族ジカルボン酸またはこれらのエステル形成性誘導体、オルソフタル酸、イソフタル酸、5-(アルカリ金属)スルホイソフタル酸、ジフェニン酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、4,4'-ビフェニルスルホンジカルボン酸、4,4'-ビフェニルエーテルジカルボン酸、1,2-ビス(フェノキシ)エタン-p,p'-ジカルボン酸、パモイン酸、アントラセンジカルボン酸などに例示される芳香族ジカルボン酸またはこれらのエステル形成性誘導体、エタントリカルボン酸、プロパントリカルボン酸、ブタンテトラカルボン酸、ピロメリット酸、トリメリット酸、トリメシン酸、3,4,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸などに例示される多価カルボン酸およびこれらのエステル形成性誘導体などを共重合成分として含むことができる。また、乳酸、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸、ヒドロキシ酢酸、3-ヒドロキシ酪酸、p-ヒドロキシ安息香酸、p-(2-ヒドロキシエトキシ)安息香酸、4-ヒドロキシシクロヘキサンカルボン酸などに例示されるヒドロキシカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体を含むこともできる。また、 ϵ -カプロラクトン、 β -プロピオラクトン、 β -メチル- β -プロピオラクトン、 δ -バレロラクトン、グリコリド、ラクチドなどに例示される環状エステルを含むこともできる。

本発明のポリエステルには、アルキレングリコール以外のグリコール成分として、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリトリメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどに例示される脂肪族グリコール、ヒドロキノン、4,4'-ジヒドロキシビスフェノール、1,4-ビス(β -ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1,4-ビス(β -ヒドロキシエトキシフェニル)スルホン、ビス(p-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(p

ーヒドロキシフェニル) スルホン、ビス (p-ヒドロキシフェニル) メタン、1、2-ビス (p-ヒドロキシフェニル) エタン、ビスフェノール A、ビスフェノール C、2,5-ナフタレンジオール、これらのグリコールにエチレンオキドが付加したグリコール、などに例示される芳香族グリコール、トリメチロールメタン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、グリセロール、ヘキサントリオールなどに例示される多価アルコールなどを共重合成分として含むことができる。

また、本発明のポリエステルには公知のリン系化合物を共重合成分として含むことができる。リン系化合物としては二官能性リン系化合物が好ましく、例えば、フェニルホスホン酸ジメチル、フェニルホスホン酸ジフェニル、(2-カルボキシルエチル) メチルホスフィン酸、(2-カルボキシルエチル) フェニルホスフィン酸、(2-メトキシカルボキシルエチル) フェニルホスフィン酸メチル、(4-メトキシカルボニルフェニル) フェニルホスフィン酸メチル、[2-(β-ヒドロキシエトキシカルボニル) エチル] メチルホスフィン酸のエチレングリコールエステル、(1,2-ジカルボキシエチル) ジメチルホスフィンオキサイド、9,10-ジヒドロ-10-オキサ-(2,3-カルボキシプロピル)-10-ホスファフェナンスレン-10-オキサイドなどが挙げられる。これらのリン系化合物を共重合成分として含むことで、得られるポリエステルの難燃性等を向上させることが可能である。

本発明のポリエステルとしてはポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリ(1,4-シクロヘキサジメチレンテレフタレート)、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリプロピレンナフタレートおよびこれらの共重合体が好ましく、これらのうちポリエチレンテレフタレートおよびこの共重合体が特に好ましい。

本発明のポリエステル中にはフェノール系、芳香族アミン系等の酸化防止剤を含むことができ、これらを一種もしくは二種以上含有することによって、例えばポリエステルの熱安定性を高めることなどができる。フェノール系酸化防止剤としては、テトラキス-[メチル-3-(3',5'-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、4,4'-ブチリデンビス-(3-メチル-6-tert-ブチルフェノ

ール)、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼンなどが挙げられる。

本発明のポリエステル中には他の任意の重合体や安定剤、酸化防止剤、制電剤、消泡剤、染色性改良剤、染料、顔料、艶消剤、蛍光増白剤、その他の添加剤が含まれていてもよい。

実施例

以下、本発明を実施例により説明するが本発明はもとよりこれらの実施例に限定されるものではない。なお、各実施例および比較例においてポリエステルの固有粘度(IV)は次のようにして測定した。フェノール / 1,1,2,2-テトラクロロエタンの 6 / 4 混合溶媒(重量比)を用いて、温度 30℃で測定した。

(実施例 1)

ビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートに対し、触媒として、塩化アルミニウムの 3g/l エチレングリコール溶液をポリエステル中の酸成分に対してアルミニウムとして 0.015mol%加え、次いでフェニルホスホン酸ジメチルをポリエステル中の酸成分に対して 0.02mol%加えて、常圧にて 245℃で 10 分間攪拌した。次いで 50 分を要して 275℃まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて 0.1mmHg とし、さらに同温同圧で 3 時間重縮合反応を行った。得られたポリマーの物性値を表 1 に示す。

(実施例 2～7 および比較例 1～2)

触媒を変更したこと以外は実施例 1 と全く同様にしてポリエステルの重合した。得られたポリマーの物性値を表 1 に示す。

表 1

	触媒	添加量	IV(dlg ⁻¹)
実施例 1	塩化アルミニウム	0.015mol%	0.55
	フェニルホスホン酸ジメチル	0.02mol%	
実施例 2	酢酸アルミニウム	0.03mol%	0.57
	ベンジルホスホン酸ジエチル	0.01mol%	
実施例 3	水酸化塩化アルミニウム	0.05mol%	0.62
	ジフェニルホスフィン酸	0.07mol%	
実施例 4	アルミニウムアセチルアセトネート	0.01mol%	0.6
	フェニルホスホン酸ジメチル	0.01mol%	
実施例 5	水酸化アルミニウム	0.065mol%	0.59
	ジフェニルホスフィンオキサイド	0.03mol%	
実施例 6	酢酸アルミニウム	0.01mol%	0.6
	ベンジルホスホン酸ジエチル	0.005mol%	
	酢酸リチウム	0.025mol%	
実施例 7	塩化アルミニウム	0.005mol%	0.62
	フェニルホスホン酸ジメチル	0.01mol%	
	酢酸ナトリウム	0.05mol%	
比較例 1	塩化アルミニウム	0.015mol%	0.31
比較例 2	フェニルホスホン酸ジメチル	0.02mol%	0.27

産業上の利用分野

本発明によれば、アンチモン化合物以外の新規の重縮合触媒、およびこれを用いて製造されたポリエステルが提供される。本発明のポリエステルは、衣料用繊維、産業資材用繊維、各種フィルム、シート、ボトルやエンジニアリングプラスチックなどの各種成形物、および塗料や接着剤などへの応用が可能である。

請求の範囲

1. アルミニウム化合物とリン化合物とからなるポリエステル重合触媒。

2. リン化合物が、ホスホン酸系化合物、ホスフィン酸系化合物、ホスフィンオキサイド系化合物、亜ホスホン酸系化合物、亜ホスフィン酸系化合物、ホスフィン系化合物からなる群より選ばれる一種または二種以上の化合物である請求項1記載のポリエステル重合触媒。

3. リン化合物が、一種または二種以上のホスホン酸系化合物である請求項1記載のポリエステル重合触媒。

4. リン化合物が、芳香環構造を有する化合物であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のポリエステル重合触媒。

5. リン化合物が、下記(式1)～(式3)で表される化合物からなる群より選ばれる一種または二種以上である請求項1記載のポリエステル重合触媒。

(式1)



(式2)



(式3)



(上記(式1)～(式3)中、 R^1 、 R^4 、 R^5 、 R^6 はそれぞれ独立に水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基またはアルコキシル基またはアミノ基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 R^2 、 R^3 はそれぞれ独立に水素、炭素数1～10の炭化水素基を表す。

ただし、炭化水素基は脂環構造や芳香環構造を含んでいてもよい。)

6. R^1 , R^4 , R^5 , R^6 が芳香環構造を有する基である請求項 5 記載のポリエステル重合触媒。

7. アルカリ金属またはそれらの化合物あるいはアルカリ土類金属またはそれらの化合物からなる群より選ばれる一種もしくは二種以上の金属及び／または金属化合物を共存することを特徴とする請求項 1～6 のいずれかに記載のポリエステル重合触媒。

8. 請求項 1～7 のいずれかに記載の触媒を用いて製造されたポリエステル。

9. ポリエステルを製造する際に、請求項 1～7 のいずれかに記載の触媒を用いることを特徴とするポリエステルの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/05728

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ C08G63/82		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl ⁷ C08G63/00-63/91		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1926-2000 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 8-193127, A (DAISO CO., LTD.), 30 July, 1996 (30.07.96), page 2, left column, lines 2 to 11 (Family: none)	1-9
P	JP, 2000-63504, A (Toray Industries, Inc.), 29 February, 2000 (29.02.00), page 2, left column, line 2 to page 2, right column, line 2; page 2, left column, lines 23 to 26; page 3, left column, lines 40 to 44 (Family: none)	1-6, 8, 9
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family	
Date of the actual completion of the international search 20 November, 2000 (20.11.00)		Date of mailing of the international search report 28 November, 2000 (28.11.00)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP00/05728

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ C08G63/82

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ C08G63/00-63/91

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-2000年
日本国公開実用新案公報 1971-2000年
日本国登録実用新案公報 1994-2000年
日本国実用新案登録公報 1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 8-193127, A (ダイソー株式会社)、 30. 7月. 1996 (30. 07. 96)、第2頁左欄第2行- 第11行 (ファミリーなし)	1-9
P	JP, 2000-63504, A (東レ株式会社)、 29. 2月. 2000 (29. 02. 00)、第2頁左欄第2行- 同頁右欄第2行、第2頁左欄第23行-第26行、第3頁左欄第4 0行-第44行 (ファミリーなし)	1-6、8、 9

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリ

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
20. 11. 00

国際調査報告の発送日
28.11.00

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
森川 聡

電話番号 03-3581-1101 内線 3456



4 J 9268

本発明のリン化合物の使用量としては、得られるポリエステルのジカルボン酸や多価カルボン酸などのカルボン酸成分の全構成ユニットのモル数に対して $5 \times 10^{-7} \sim 0.01$ モルが好ましく、更に好ましくは $1 \times 10^{-6} \sim 0.005$ モルである。

本発明の重縮合触媒であるアルミニウム化合物およびリン化合物に加えて、アルカリ金属またはそれらの化合物あるいはアルカリ土類金属またはそれらの化合物からなる群より選ばれる一種もしくは二種以上の金属化合物を共存することにより、触媒活性をさらに向上することができるので好ましい。

本発明のアルカリ金属またはそれらの化合物あるいはアルカリ土類金属またはそれらの化合物としては、アルカリ金属あるいはアルカリ土類金属の他に、Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba の化合物から選ばれる一種もしくは二種以上の化合物であれば特に限定はされないが、例えば、これらの金属のギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、蔞酸などの飽和脂肪族カルボン酸塩、アクリル酸、メタクリル酸などの不飽和脂肪族カルボン酸塩、安息香酸などの芳香族カルボン酸塩、トリクロロ酢酸などのハロゲン含有カルボン酸塩、乳酸、クエン酸、サリチル酸などのヒドロキシカルボン酸塩、炭酸、硫酸、硝酸、リン酸、ホスホン酸、炭酸水素、リン酸水素、硫酸水素、亜硫酸、チオ硫酸、塩酸、臭化水素酸、塩素酸、臭素酸などの無機酸塩、1-プロパンスルホン酸、1-ペンタンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸などの有機スルホン酸塩、ラウリル硫酸などの有機硫酸塩、メトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、iso-プロポキシ、n-ブトキシ、t-ブトキシなどのアルコキサイド、アセチルアセトネートなどのキレート化合物、酸化物、水酸化物などが挙げられ、これらのうち飽和脂肪族カルボン酸塩が好ましく、さらに酢酸塩がとくに好ましい。

これらアルカリ金属またはそれらの化合物あるいはアルカリ土類金属またはそれらの化合物の使用量としては、得られるポリエステルのジカルボン酸や多価カルボン酸などのカルボン酸成分の全構成ユニットのモル数に対して $1 \times 10^{-6} \sim 0.1$ モルの範囲であることが好ましく、更に好ましくは $5 \times 10^{-6} \sim 0.05$ モルの範囲であることである。

本発明によるポリエステルの製造は、従来公知の方法で行うことができる。例